



PCT/FR 2004 / 003 153

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 21 FEV. 2005

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

BEST AVAILABLE COPY

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint-Petersbourg
75800 PARIS cedex 08
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23
www.inpi.fr

SEPTEMBRE 2003

REMISE DES PIÈCES DATE 11 DEC 2003 LIEU 75 INPI PARIS 26Bis SP N° D'ENREGISTREMENT 0314505 NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI 11 DEC. 2003 Vos références pour ce dossier <i>(facultatif)</i> AM 1994 - TS/fo		NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE ATOFINA Département Propriété Industrielle Monsieur Tarek SARRAF 4 - 8, cours Michelet LA DEFENSE 10 92091 PARIS LA DEFENSE	
Confirmation d'un dépôt par télécopie <input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie			
NATURE DE LA DEMANDE - Demande de brevet <input checked="" type="checkbox"/> Demande de certificat d'utilité <input type="checkbox"/> Demande divisionnaire <input type="checkbox"/> <i>Demande de brevet initiale</i> N° _____ Date _____ <i>ou demande de certificat d'utilité initiale</i> N° _____ Date _____ Transformation d'une demande de brevet européen <i>Demande de brevet initiale</i> <input type="checkbox"/> N° _____ Date _____		Cochez l'une des 4 cases suivantes	
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) PROCEDE D'OBTENTION DE COPOLYMERES A BLOCS ET LEURS UTILISATIONS DANS LES COMPOSITIONS ADHESIVES			
DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
DEMANDEUR (Cochez l'une des 2 cases) Nom ou dénomination sociale _____ Prénoms _____ Forme juridique _____ N° SIREN _____ Code APE-NAF _____		<input checked="" type="checkbox"/> Personne morale <input type="checkbox"/> Personne physique ATOFINA 4-8, cours Michelet 92091 PUTEAUX FRANCE Française N° de téléphone <i>(facultatif)</i> 01 49 00 80 80 N° de télécopie <i>(facultatif)</i> 01 49 00 80 87 Adresse électronique <i>(facultatif)</i> _____	
Domicile ou siège Rue _____ Code postal et ville _____ Pays _____ Nationalité _____		<input type="checkbox"/> S'il y a plus d'un demandeur, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	

Réservé à l'INPI

REMISE DES PIÈCES
DATE

11 DEC 2003



LIEU 75 INPI PARIS 26Bis SP

0314505

N° D'ENREGISTREMENT

NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI

DB 540 W / 210502

6 MANDATAIRE (s'il y a lieu)			
Nom		SARRAF	
Prénom		Tarek	
Cabinet ou Société		ATOFINA	
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel		10633	
Adresse	Rue	DRDC / DPI 4 - 8, cours Michelet - LA DEFENSE 10	
	Code postal et ville	92 10 11 PARIS LA DEFENSE Cedex	
	Pays	FRANCE	
N° de téléphone (facultatif)		01 49 00 81 87	
N° de télécopie (facultatif)		01 49 00 80 87	
Adresse électronique (facultatif)		tarek.sarraf@atofina.com	
7 INVENTEUR (S)		Les inventeurs sont nécessairement des personnes physiques	
Les demandeurs et les inventeurs sont les mêmes personnes		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non : Dans ce cas remplir le formulaire de Désignation d'inventeur(s)	
8 RAPPORT DE RECHERCHE		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)	
Etablissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	
Paiement échelonné de la redevance (en deux versements)		Uniquement pour les personnes physiques effectuant elles-mêmes leur propre dépôt <input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non	
9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Obtenue antérieurement à ce dépôt pour cette invention (joindre une copie de la décision d'admission à l'assistance gratuite ou indiquer sa référence): AG <input type="text"/>	
10 SÉQUENCES DE NUCLEOTIDES ET/OU D'ACIDES AMINÉS		<input type="checkbox"/> Cochez la case si la description contient une liste de séquences	
Le support électronique de données est joint		<input type="checkbox"/>	
La déclaration de conformité de la liste de séquences sur support papier avec le support électronique de données est jointe		<input type="checkbox"/>	
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes			
11 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)		VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI	
Tarek SARRAF 			

PROCEDE D'OBTENTION DE COPOLYMERES A BLOCS ET LEURS UTILISATIONS DANS LES COMPOSITIONS ADHESIVES

La présente invention se rapporte au domaine des formulations pour
5 adhésifs, particulièrement au domaine des formulations pour adhésifs
thermofusibles sensibles à la pression et plus particulièrement au domaine des
formulations pour adhésifs à base de copolymères à blocs.

La présente invention décrit des copolymères à blocs, leur procédé de
préparation par la polymérisation radicalaire contrôlée par les alcoxyamines
10 ainsi que leur utilisation dans les formulations pour adhésifs.

Usuellement, les formulations d'adhésif thermofusible sensible à la
pression, généralement désignées par HMPSA, utilisées par exemple dans des
applications bandes et étiquettes adhésives doivent présenter un compromis de
propriétés entre leur mise en œuvre (stabilité thermique, niveau de viscosité ...)
15 et leurs propriétés physiques (adhésion, cohésion, tenue en température,
etc...). Des rubans adhésifs utilisant des adhésifs HMPSA sont maintenant
produits depuis plus de 50 ans.

Les formulations adhésives HMPSA sont usuellement composées de
polymères, de résines tackifiantes et d'huile. C'est en adaptant la formulation
20 totale (nature des ingrédients et pourcentages) que l'on remplit le cahier des
charges d'une application donnée. Dans ces formulations, l'utilisation de la
résine tackifiante et de l'huile permet à la fois d'adapter les propriétés mais
aussi de diminuer le prix global de la formulation, le polymère étant le plus
souvent le composé le plus coûteux.

25 Selon l'art antérieur, voir par exemple Ullmann's encyclopedia of
industrial chemistry, 5eme edition (1995) Vol A 26, p 659-660, les HMPSA sont
de préférence à base de copolymère blocs SIS (Styrène-isoprène-styrène) mais
aussi SBS (styrène-butadiène-styrène).

Dans ces polymères de structure générale A-B-A, les blocs A sont
30 généralement de nature thermoplastique avec une température de transition
vitreuse (T_g) supérieure à 0°C et préféablement à 60°C et les blocs B sont de
nature élastomère avec une T_g inférieure à 0°C, préféablement à -30°C.

L'un des paramètres clés pour réussir une formulation HMPSA est de maîtriser la compatibilité entre la résine tackifiante et/ou l'huile d'un côté et le copolymère bloc de l'autre côté, afin que ces additifs puissent se mélanger et modifier ainsi sélectivement chacun des blocs. De fait, l'essentiel des produits existants sur le marché ont été développés dans le but de pouvoir modifier soit les blocs styrène soit les blocs isoprène ou butadiène.

Dé manière générale, les formulations HMPSA contiennent entre 15% et 40% de polymère, le complément étant constitué de résine tackifiante et de plastifiant.

Comme cité dans le brevet US 5313041 concernant les HMPSA, les SBS et SIS présentent l'inconvénient d'être instables à chaud et aux rayons ultra-violet (UV).

De nouveaux copolymères blocs ABA ont donc été développés où le bloc B est composé par un acrylate d'alkyle. L'intérêt de ce type de monomère comme phase élastomère porte sur une meilleure stabilité thermique et résistance aux UV de par l'absence de double liaison et de meilleurs résultats d'adhésion de part la plus grande polarité.

De tels copolymères sont décrits par exemple dans le brevet EP 0 349 270 B1. La préparation desdits polymères se fait par la polymérisation radicalaire en présence d'Iniferter. Il est à noter que tous les exemples donnés dans ce document concernent des produits contenant au minimum 75% de phase B.

Etant donné que les paramètres de solubilité des monomères styrène et acrylate d'alkyle, en particulier acrylate de butyle, sont proches, les copolymères blocs A-B-A dont le bloc A est essentiellement à base de polystyrène et le bloc B à base de polyacrylate de butyle sont particulièrement difficiles à formuler. En effet, pour éviter d'avoir miscibilisation entre les blocs et de perdre ainsi les propriétés caractéristiques des HMPSA, il est particulièrement important de parfaitement contrôler le procédé de fabrication du copolymère de manière à avoir la meilleure séparation de phase possible. Il est aussi particulièrement important de bien choisir les additifs tels que les résines tackifiantes et les plastifiants entrant dans les formulations dans le but

de modifier sélectivement le bloc A ou le bloc B. Une sélection hâtive des additifs peut conduire soit à une immiscibilité avec le bloc A et B soit au contraire à une miscibilité forte avec le bloc B et/ou le bloc A ce qui conduit à une perte de la séparation de phase et donc à un mauvais résultat final en

5 terme de formulation adhésive.

Le document JP2001288442 de NITTO DENKO CORP décrit la synthèse de copolymères A-B-A dont le bloc A est constitué de styrène et le bloc B d'un acrylate avec une différence de coefficient de solubilité suffisamment élevée pour avoir une bonne séparation de phase lors de la

10 synthèse. Le procédé de polymérisation radicalaire mis en oeuvre dans ce document est un procédé de type ATRP (Atom Transfert Radical Polymérisation). Cette technique implique l'utilisation de dérivés métalliques comme agents de contrôle, ce qui nécessite l'introduction, dans le procédé de fabrication dudit polymère, d'une étape supplémentaire de purification en fin de

15 polymérisation afin d'éliminer les traces de métal présentes dans le milieu réactionnel. Notons également que ce document ne s'attache pas à la formulation du polymère pour obtenir un adhésif typique des HMPSA.

La demanderesse, cherchant à résoudre l'ensemble des problèmes décrits précédemment a trouvé que les compositions adhésives à base de

20 copolymères à blocs d'architecture et de structure chimique bien définies tels que ceux décrits plus loin, et de résines tackifiantes et d'huile particulièrement bien adaptés présentent un ensemble des propriétés applicatives relativement intéressant et constituent une bonne solution.

Le premier objet de l'invention est donc un copolymère à blocs

25 répondant à la formule générale suivante :

$I-(B)_n-(A)_m$ dans laquelle n est un entier supérieur ou égal à 1, m un entier inférieur ou égal à n, B un bloc polymère lié directement au cœur I par une liaison covalente, A un bloc polymère, lié directement au bloc B par une liaison covalente. Ainsi, n blocs B sont rattachés par l'une de leurs extrémités

30 au cœur I et m blocs parmi les n blocs B sont rattachés par leurs autres extrémités à un bloc A.

Le bloc B est obtenu par la polymérisation d'un mélange de monomères (B_0) comprenant :

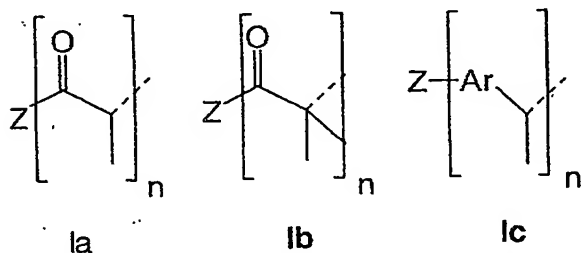
- de 90 à 100% en poids d'au moins un monomère (B_1) choisi dans le groupe contenant les acrylates d'alkyles en C1-C12 linéaires ou ramifiés,
- 5 - de 0 à 10 % en poids d'au moins un monomère (B_2) choisi parmi les acides et leurs dérivés tels que l'acide acrylique, l'acide méthacrylique et leurs sels,

A est obtenu par la polymérisation d'un mélange de monomères (A_0) comprenant :

- 10 - de 95 à 100% en poids d'au moins un monomère (A_1) choisi dans le groupe contenant les monomères méthacryliques, styréniques et leurs dérivés,
- de 0 à 5 % en poids d'au moins un monomère (A_2) choisi parmi les acides et leurs dérivés tels que l'acide acrylique, l'acide méthacryliques et leurs sels de sodium ou de potassium.

- 15 Le cœur (I) est un groupement organique possédant n, supérieur ou éga 1 à 1, atomes de carbone auxquels sont rattachés les blocs B par l'une des valences de ces atomes de carbone.

I répond à l'une des formules générales **la**, **lb** et **lc** suivantes :



- 20 **la**, **lb** et **lc** sont issues de la décomposition thermique de l'alcoxyamine correspondante comme décrit plus loin (formules II) où Ar désigne un groupement aromatique substitué, Z est un radical organique ou minéral polyfonctionnel de masse molaire supérieure ou égale à 14. Z est associé à n fonctions de type acryl dans la formule **la**, à n fonctions type méthacryl dans la
- 25 formule **lb** et à n fonctions de type styryl dans **lc**. A titre d'exemple non limitatifs de la portée de l'invention, Z peut être un groupement polyalcoxy en particulier dialcoxy tels que les radicaux 1,2 éthane-dioxy, 1,3 propane-dioxy, 1,4 butane dioxy, 1,6 hexane dioxy, le 1,3,5 tris(2-éthoxy) acide cyanurique ; un

groupement polyaminoamine, telles que les poly éthylènes amines le 1,3,5 tris(2-éthyl amino) acide cyanurique ; un groupement polythioxy ; un groupement phosphonate ou polyphosphonate. Z peut être aussi un groupement minéral par exemple un complexe organométallique tel que :
 5 M^{n+}, O_n^- , la deuxième valence des atomes d'oxygène correspond à la liaison apparaissant entre Z et les groupements acryl, méthacryl et styryl. M peut être un atome de magnésium, de calcium, d'aluminium, de titane, de zirconium, de chrome, de molybdène, de tungstène, de manganèse, de fer, de cobalt, de nickel, de palladium, de platine, de cuivre, d'argent, d'or, de zinc d'étain.

10 Selon un mode préférentiel de l'invention B_0 comprend de 92 à 98 % en poids de monomères B_1 et de 2 à 8 % en poids de monomères B_2 .

B_2 est de préférence l'acide acrylique.

Selon un autre mode de réalisation A_0 comprend de 95 à 98 % en poids de monomères A_1 et de 2 à 5 % en poids de monomères A_2 .

15 A_2 est de préférence l'acide méthacrylique.

La présence des monomères acides et/ou sels d'acides est essentielle pour améliorer certaines propriétés en particulier pour améliorer l'adhésion des compositions adhésives de l'invention mais aussi pour augmenter la T_g des blocs comprenant tels monomères et augmenter ainsi la différence des
 20 coefficients de solubilité entre les différents blocs du copolymère à blocs.

L'ensemble des blocs B représente de 50 à 95 % en poids du poids total du copolymère.

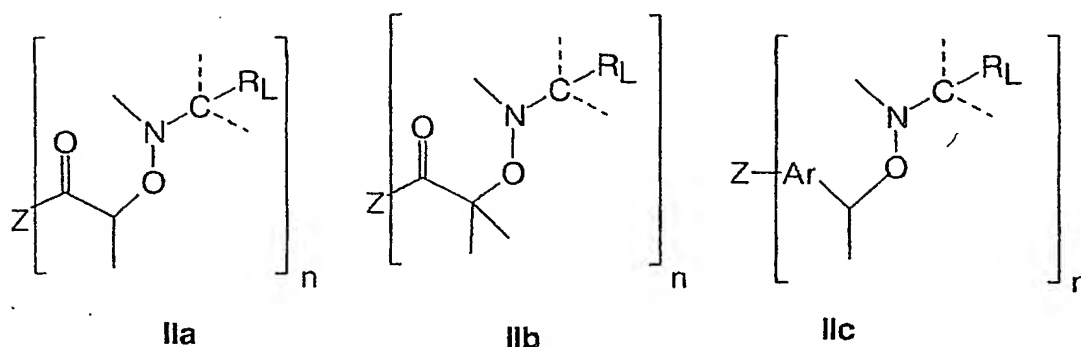
Le bloc B est un bloc polymère à caractère élastomère c'est-à-dire présentant une température de transition vitreuse (T_g) inférieure à la
 25 température ambiante et de préférence inférieure à -30°C ; Par ailleurs le bloc B a une masse moyenne en poids comprise entre 2000 et 300 000 g/mol, de préférence comprise entre 10000 et 200000 et un indice de polydispersité compris entre 1 et 3.

Le bloc A est un bloc polymère à caractère thermoplastique c'est-à-dire
 30 ayant une T_g supérieure à la température ambiante et de préférence supérieure à 90°C .

La masse moléculaire moyenne en poids (M_w) du copolymère à blocs $(A)_m-(B)_n-I$ est comprise entre 80000 g/mol et 300000 g/mol.

Le copolymère de l'invention peut être préparé selon le procédé de polymérisation radicalaire contrôlée décrit plus loin. Il s'agit d'un procédé connu, cependant, étant donné le caractère élastomère du copolymère il est toujours très difficile voire impossible de le récupérer, en fin de cycle de préparation sous une forme convenable pour une utilisation ultérieure. Pour résoudre ce problème la demanderesse a optimisé le procédé de synthèse en incorporant dans la chaîne de préparation un appareil de type « malaxeur-sécheur » cet
10 appareil bien connu dans les techniques de polymérisation anionique n'a jamais été proposé ou suggéré pour une utilisation dans un procédé tel que celui de la présente invention en raison de certains préjugés. En particulier, le préjugé selon lequel on ne doit pas ou en tout cas on ne peut pas utiliser un « malaxeur-sécheur » pour traiter des produits à fort caractère élastomère et à
15 forte viscosité. Celle-ci étant due à la fois au faible taux de volatils en fin de cycle mais aussi à la composition et à l'architecture du copolymère à blocs selon l'invention.

Le procédé de préparation consiste donc à amorcer la polymérisation du ou des monomères nécessaires pour le bloc B par un amorceur de type
20 alcoxyamine, mélangé éventuellement à un nitroxyde. Le choix des amorceurs de l'invention est primordial pour la réussite de la fabrication du matériau : ces amorceurs permettent en effet de contrôler le nombre de bras du copolymère bloc ainsi que son bon séquençage. Cette dernière caractéristique dépend du choix de l'agent de contrôle nitroxyde produit par la décomposition des
25 alcoxyamines initiatrices. Les formules générales des amorceurs alcoxyamines choisis selon l'invention sont donc les suivantes :



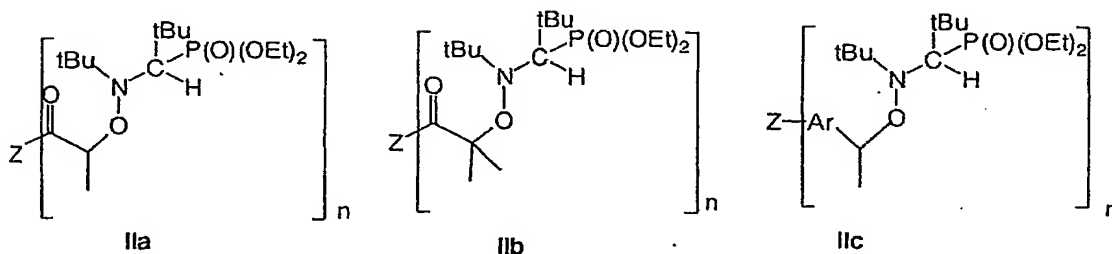
dans lesquelles :

- Z à la même signification que précédemment, l'atome de carbone en position alpha de la liaison NO est porteur d'au moins un groupement organique
- 5 R_L de masse moléculaire supérieure ou égale à 14 g/mol. Les autres valences de l'azote ou du carbone en position alpha sont porteuses de groupements organiques tels que des groupements alkyles linéaires ou ramifiés tels que le ter butyle ou l'isopropyl, éventuellement substitué tels que le 1,1 diméthyl 2 hydroxy éthyle, des atomes d'hydrogène, des cycles aromatiques tels que le
- 10 groupement phényl éventuellement substitué.

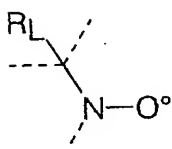
Le radical R_L présente une masse molaire supérieure à 14 pouvant comprendre un groupement phosphoryle et/ou un cycle aromatique.

De manière générale les alcoxyamines selon l'invention sont celles décrites dans la demande de brevet EP 1178955.

- 15 Les alcoxyamines préférées de l'invention sont celles répondant aux formules suivantes :



- 20 A ces molécules II, sont associés des nitroxydes X correspondant à la formule générale :

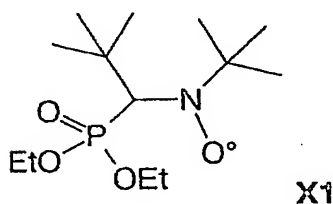


X

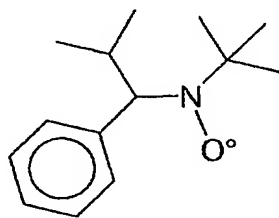
R_L ainsi que les groupes rattachés à l'atome d'azote et à l'atome de carbone en alpha de l'azote ont la même signification que précédemment.

Le choix de n entier supérieur ou égal à 1 permet en particulier d'assurer un très haut taux de copolymères à blocs dans le matériau final en limitant la présence de bloc B non réagi après la formation de A.

Le choix de R_L est particulièrement important de manière à assurer lors de la formation de B un bon contrôle de la polymérisation qui permet de maintenir une réactivité importante de B lors du réamorçage de A. Par préférence on citera les deux nitroxydes X1 et X2 suivants :



X1



X2

X1 est désigné plus loin par SG1.

Le procédé de fabrication consiste donc à polymériser d'abord le bloc B en présence d'un amorceur de formule II et éventuellement d'une quantité additionnelle de composé X à une température comprise entre 60°C et 150°C, de manière préférentielle entre 80 et 120°C, sous une pression allant de 1 à 10 bars, de préférence comprise entre 1.5 et 5 bars. La polymérisation peut être effectuée en présence ou non d'un solvant ou en milieu dispersé. On arrête la polymérisation avant 90% de conversion. On choisit d'évaporer ou non le monomère résiduel du bloc B selon la facilité liée au procédé de synthèse. On ajoute alors la quantité de monomère pour le bloc A. On procède à la polymérisation du bloc A dans des conditions similaires à celles du bloc B. La polymérisation du bloc A est poursuivie à la conversion visée. La récupération du produit se fait après dévolatilisation des monomères et/ou du solvant

résiduels dans un outil de récupération de type malaxeur-sécheur à des pressions inférieures à 60 mbars, à des températures produites supérieures à 150°C et à des débits en sortie malaxeur allant de 1 à 15 kg/h. Sous les conditions optimales de température, pression et débit, les polymères secs
5 présentent des taux de volatils résiduels inférieurs à 1000 ppm.

Les copolymères de l'invention tels que décrits précédemment sont utiles dans les formulations adhésives en particulier les formulations adhésives sensibles à la pression.

Un des objets de l'invention est une composition adhésive comprenant :
10 - de 15 à 50 % en poids du poids total de la composition d'au moins un copolymère à blocs tel que décrit précédemment,
- de 35 à 50 % en poids du poids total de la composition d'au moins une résine tackifiante,
- de 10 à 30 % en poids du poids total de la composition d'au moins un
15 plastifiant.

La composition adhésive selon l'invention peut être obtenue en mélangeant les divers composés ainsi que des additifs éventuels par tout moyen convenable, par exemple par simple mélange à une température comprise entre 150°C et 170°C dans un fondoir.

20 Selon l'invention les huiles à utiliser sont de préférence des huiles de type trimellitate, comme la tri-octyl trimellitate ou encore des huiles majoritairement naphénique telle que la Catenex N956 de Shell. Il est déconseillé d'utiliser les huiles de type paraffinique (typiquement huile Primol 352, d'Exxon-Mobil), de type polybutène liquide (typiquement Napvis 10) car
25 dans certaines conditions, elles sont incompatibles avec le copolymère et exsudent du mélange binaire.

Selon l'invention les résines tackifiantes à utiliser sont les résines à base de collophanes telles que les Foral AX, d'ester de collophane telles que le Foral F85, les résines connues sous l'appellation pur monomère telles que
30 Krystallex F85, les polyterpène telles que DERCOLYTE A 115 de DRT, les polyesters hydroxylés (typiquement Reagem 5110 de DRT), les terpènes styrène (typiquement DERCOLYTE TS 105 de DRT), les terpènes

Pentaerythritol (typiquement DERTOLINE P2L), les résines à base de terpène phénol (typiquement Dertophene T105 de DRT).

La composition de l'invention peut être utilisée comme adhésif sensible à la pression ou non dans les domaines de l'hygiène, du bois, de la reliure, de l'emballage, les rubans et étiquettes ainsi que dans les mastics.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans en limiter la portée.

Des exemples de grades de copolymères obtenus par le procédé revendiqué sont présentés dans le tableau suivant :

	Nature de l'Alcoxyamine	Structure du copolymère	Composition massique du copolymère B/A	Mn du copolymère
OB9	IIb, n=2	A-B-A B=p(Abu) A=p(S)	62 / 38	158600
1A26	IIc, n=3	A-B-A A B=p(Abu-s-AA) A=p(S)	73 / 27	90700
1A01	IIb, n=2	A-B-A B=p(Abu) A=p(S)	70 / 30	97850
1A06	IIb, n=2	A-B-A B=p(Abu) A=p(S)	68 / 32	99780
2A13	IIb, n=2	A-B-A B=p(Abu) A=p(S-s-AA)	66 / 44	69580
2A25	IIb, n=2	A-B-A B=p(Abu) A=p(S-s-AMA)	76 / 24	56490
2A08	IIb, n=2	A-B-A B=p(Abu-s-AA) A=p(S)	64 / 36	96240
2A09	IIb, n=2	A-B-A B=p(Abu-s-AA) A=p(S)	59 / 41	55100

10 P(Abu) poly(Acrylate de butyle),
P(S) poly(Styrène)
P(Abu-s-AA) poly (Acrylate de butyle-statistique-Acide méthacrylique)
P(S-s-AMA) poly (styrène-statistique-Acide Acrylique)

Exemples :

1. Procédé de préparation de l'OB9 : *Synthèse et récupération du copolymère séquencé linéaire Abu/S : la synthèse du bloc thermoplastique est réalisée en masse*

5 Dans un réacteur de 500L équipé d'une double enveloppe (eau glycolée), 118 kg d'acrylate de butyle sont introduits à 40°C et mis en chauffe. A 80°C, 463 g d'une solution d'alcoxyamine **IIb** à 50% dans l'éthylbenzène et 125 g d'une solution de nitroxyde SG1 répondant à la formule X1, à 10% dans l'éthylbenzène sont introduits. La température est ensuite maintenue à 114°C pendant 4.5 heures jusqu'à atteindre un taux de conversion d'acrylate de butyle de 50%. Le monomère résiduel est alors éliminé à 75°C sous 200-300 mbars. Après dévolatilisation et retour à 60°C, 100 kg de styrène sont introduits dans le réacteur. La température est alors ajustée à 110°C et contrôlée pendant 2 heures jusqu'à polymérisation de 25% des monomères. Une fois la conversion souhaitée atteinte, une solution d'inhibiteur (OH-Tempo) est additionnée au milieu réactionnel à 114°C et le réacteur est ensuite refroidi à 60°C. La solution est alors transférée dans un bac de stockage de 270 L par une pompe à engrenages. L'alimentation du malaxeur-sécheur est effectuée en continu par une pompe à engrenages à partir du bac de stockage à travers des lignes de transfert chauffées à 60°C de manière à éviter tout problème d'encrassement dû à la grande viscosité des solutions polymériques à basse température. Les conditions opératoires optimales d'utilisation du malaxeur-sécheur sont un débit de sortie de 5 à 10 kg/heure, une température de 180°C sous une pression de 10mbars abs. Le polymère sec est alors récupéré sous forme de joncs qui sont refroidis dans un bain froid avant d'être granulés.

2. Procédé de fabrication du 1A26 : *Synthèse et récupération du copolymère séquencé étoilé Abu / S : la synthèse du bloc thermoplastique est réalisée en masse.*

30 Dans un réacteur de 500L équipé d'une double enveloppe (eau glycolée), 153 kg d'acrylate de butyle sont introduits à 40°C et mis en chauffe. A 80°C, 902 g d'une solution de d'alcoxyamine **IIc** à 50% dans l'éthylbenzène et

150 g d'une solution de nitroxyde SG1 à 10% dans l'éthylbenzène sont introduits. La température est ensuite maintenue à 114°C pendant 3.5 heures jusqu'à atteindre un taux de conversion d'acrylate de butyle de 45%. Le monomère résiduel est alors éliminé à 75°C sous 200-300 mbars. Après
 5 dévolatilisation et retour à 60°C, 120 kg de styrène sont introduits dans le réacteur. La température est alors ajustée à 110°C et contrôlée pendant 1 heure jusqu'à polymérisation de 25% des monomères. Une fois la conversion souhaitée atteinte, une solution d'inhibiteur (OH-Tempo) est additionnée au milieu réactionnel à 114°C et le réacteur est ensuite refroidi à 60°C. La solution
 10 est alors transférée dans un bac de stockage de 270 L par une pompe à engrenages. La récupération du copolymère sous forme sèche (granulés) se fait de manière équivalente à celle décrite dans l'exemple de préparation de l'OB9.

15 **3 et 4. Procédé de fabrication du 1A01 et 1A06 : Synthèse et récupération de copolymères séquencés linéaires Abu / S : la synthèse du bloc thermoplastique est réalisée en masse.**

Dans un réacteur de 500L équipé d'une double enveloppe (eau glycolée), 149 kg d'acrylate de butyle sont introduits à 40°C et mis en chauffe. A
 20 80°C, 760 g d'une solution d'alcoxyamine IIb à 50% dans l'éthylbenzène et 206 g d'une solution de nitroxyde SG1 à 10% dans l'éthylbenzène sont introduits. La température est ensuite maintenue à 114°C pendant 4.5 heures jusqu'à atteindre un taux de conversion d'acrylate de butyle de 50%. Le monomère résiduel est alors éliminé à 75°C sous 200-300 mbars. Après
 25 dévolatilisation et retour à 60°C, 120 kg de styrène sont introduits dans le réacteur. La température ~~est alors ajustée~~ à 110°C et contrôlée pendant 2 heures jusqu'à polymérisation de 25% des monomères. Une fois la conversion souhaitée atteinte, une solution d'inhibiteur (OH-Tempo) est additionnée au milieu réactionnel à 114°C et le réacteur est ensuite refroidi à 60°C. La solution
 30 est alors transférée dans un bac de stockage de 270 L par une pompe à engrenages. La récupération du copolymère sous forme sèche (granulés) se

fait de manière équivalente à celle décrite dans l'exemple de préparation de l'OB9.

5. Procédé de fabrication du 2A13 : *Synthèse et récupération de copolymères séquencés linéaire Abu / S-AA : la synthèse du bloc thermoplastique est réalisée en masse.*

Dans un réacteur de 500L équipé d'une double enveloppe (eau glycolée), 150 kg d'acrylate de butyle sont introduits à 40°C et mis en chauffe. A 80°C, 766 g d'une solution d'alcoxyamine **Iib** à 50% dans l'éthylbenzène et 206 g d'une solution de nitroxyde SG1 à 10% dans l'éthylbenzène sont introduits. La température est ensuite maintenue à 114°C pendant 4.5 heures jusqu'à atteindre un taux de conversion d'acrylate de butyle de 50%. Le monomère résiduel est alors éliminé à 75°C sous 200-300 mbars. Après dévolatilisation et retour à 60°C, 125 kg de styrène et 3 kg d'acide acrylique sont introduits dans le réacteur. La température est alors ajustée à 110°C et contrôlée pendant 1.5 heures jusqu'à polymérisation de 25% des monomères. Une fois la conversion souhaitée atteinte, une solution d'inhibiteur (OH-Tempo) est additionnée au milieu réactionnel à 114°C et le réacteur est ensuite refroidi à 60°C. La solution est alors transférée dans un bac de stockage de 270 L par une pompe à engrenages. La récupération du copolymère sous forme sèche (granulés) se fait de manière équivalente à celle décrite dans l'exemple de préparation de l'OB9.

6. Procédé de fabrication du 2A25 : *Synthèse et récupération de copolymères séquencés linéaire Abu / S-AMA : la synthèse du bloc thermoplastique est réalisée en solvant.*

Dans un réacteur de 500L équipé d'une double enveloppe (eau glycolée), 189 kg d'acrylate de butyle sont introduits à 40°C et mis en chauffe. A 80°C, 870 g d'une solution d'alcoxyamine **Iib** à 50% dans l'éthylbenzène et 208 g d'une solution de nitroxyde SG1 à 10% dans l'éthylbenzène sont introduits. La température est ensuite maintenue à 114°C pendant 4.5 heures jusqu'à atteindre un taux de conversion d'acrylate de butyle de 45%. Le monomère

résiduel est alors éliminé à 75°C sous 200-300 mbars. Après dévolatilisation et retour à 60°C, 47 kg de styrène, 5 kg d'acide méthacrylique et 94 kg d'éthylbenzène sont introduits dans le réacteur. La température est alors ajustée à 120°C et contrôlée pendant 2.0 heures jusqu'à polymérisation de 50% des monomères. Une fois la conversion souhaitée atteinte, une solution d'inhibiteur (OH-Tempo) est additionnée au milieu réactionnel à 114°C et le réacteur est ensuite refroidi à 60°C. La solution est alors transférée dans un bac de stockage de 270 L par une pompe à engrenages. La récupération du copolymère sous forme sèche (joncs) se fait de manière équivalente à celle décrite dans l'exemple de préparation de l'OB9.

7 et 8. Procédé de fabrication du 2A08 et 2A09 : Synthèse et récupération de copolymères Abu-AA / S : la synthèse du bloc thermoplastique est réalisée en masse.

Dans un réacteur de 500L équipé d'une double enveloppe (eau glycolée), 147 kg d'acrylate de butyle et 3 kg d'acide acrylique sont introduits à 40°C et mis en chauffe. A 80°C, 766 g d'une solution d'alcoxyamine **Ib** à 50% dans l'éthylbenzène et 206 g d'une solution de nitroxyde SG1 à 10% dans l'éthylbenzène sont introduits. La température est ensuite maintenue à 114°C pendant 4.5 heures jusqu'à atteindre un taux de conversion d'acrylate de butyle de 50%. Le monomère résiduel est alors éliminé à 75°C sous 200-300 mbars. Après dévolatilisation et retour à 60°C, 128 kg de styrène sont introduits dans le réacteur. La température est alors ajustée à 110°C et contrôlée pendant 2 heures jusqu'à polymérisation de 25% des monomères. Une fois la conversion souhaitée atteinte, une solution d'inhibiteur (OH-Tempo) est additionnée au milieu réactionnel à 114°C et le réacteur est ensuite refroidi à 60°C. La solution est alors transférée dans un bac de stockage de 270 L par une pompe à engrenages. La récupération du copolymère sous forme sèche (granulés) se fait de manière équivalente à celle décrite dans l'exemple de préparation de l'OB9.

II. Méthodes de tests

Compatibilité Polymère / (Résine ou Huile)

Afin d'évaluer la compatibilité entre l'huile ou la résine et le polymère, nous réalisons par voie fondue à 150°C un mélange binaire entre la résine (ou l'huile) à caractériser et un copolymère de référence S-ABu-S 0B9.

Pour les résines solides à température ambiante, le mélange contient à 35% en poids de copolymère.

Pour les résines liquides à température ambiante, le mélange contient à 69% en poids de copolymère.

Pour les huiles, le mélange contient 85% en poids de copolymère.

Ce mélange est ensuite caractérisé par la mesure des propriétés viscoélastiques (G' , G'' , $\tan \delta$) en fonction de la température à la fréquence de sollicitation de 1 Hz.

Les températures de transition vitreuse (T_g) des phases ABu et Styrène du mélange sont relevées.

En cas de non-compatibilité totale ou partielle de l'huile ou la résine avec le polymère, la température de transition vitreuse de ce composé peut être observée.

En cas de compatibilité de l'huile ou la résine avec le polymère, les températures de transition vitreuse de la phase ABu et de la phase Styrène sont décalées par rapport aux températures de transition vitreuse des phases ABu et Styrène pures. En effet, la T_g correspond à la température pour laquelle on observe l'apparition de mouvement moléculaire : cette température est dépendante de la composition du produit.

On peut estimer la proportion de résine dans chacun des blocs par les relations suivantes :

$$\frac{w_{mou}}{Tg_{mou}} = \frac{w_{res\ mou}}{Tg_{res}} + \frac{w_{ABu}}{Tg_{ABu}} \quad \text{avec } w_{mou} = w_{res\ mou} + w_{ABu}$$

$$\frac{w_{dur}}{Tg_{dur}} = \frac{w_{res\ dur}}{Tg_{res}} + \frac{w_{PS}}{Tg_{PS}} \quad \text{avec } w_{dur} = w_{res\ dur} + w_{PS}$$

$$\text{et } w_{res\ mou} + w_{res\ dur} + w_{PS} + w_{ABu} = 1$$

où :

w res est la fraction en poids totale de résine (ou d'huile) dans le mélange binaire

wPS est la fraction en poids du bloc polystyrène dans le mélange binaire (soit 85% x la fraction en poids de bloc polystyrène dans le polymère sélectionné – 35%)

wABu est la fraction en poids du bloc polyacrylate de butyle dans le mélange binaire (soit 85% x la fraction en poids de bloc polyacrylate de butyle dans le polymère sélectionné – 65%)

w res mou est la fraction en poids de résine incorporée dans la phase de basse

10 Tg (inférieure à 20°C)

w res dur est la fraction en poids de résine incorporée dans la phase de haute Tg (supérieure à 20°C)

Tg res est la température de transition vitreuse de la résine mesurée à la fréquence de sollicitation de 1 Hz

15 Tg PS est la température de transition vitreuse du bloc polystyrène mesurée à la fréquence de sollicitation de 1 Hz sur le copolymère modèle pur

Tg ABu est la température de transition vitreuse du bloc polyacrylate de butyle mesurée à la fréquence de sollicitation de 1 Hz sur le copolymère modèle pur

20 Tg dur est la température de transition vitreuse dans la phase de haute Tg (supérieure à 20°C) mesurée à la fréquence de sollicitation de 1 Hz sur le mélange binaire

Tg mou est la température de transition vitreuse dans la phase de basse Tg (inférieure à 20°C) mesurée à la fréquence de sollicitation de 1 Hz sur le mélange binaire.

25 SAFT/PAFT

Le test SAFT (ou PAFT) mesure la capacité d'un adhésif thermofusible à résister à une force statique de 500 g (ou 100 g) en cisaillement (ou en pelage) sous l'effet d'une montée régulière en température de 0.4°C/min.

30 Le SAFT est défini par la température à laquelle on peut observer une séparation par glissement vertical parallèle d'une aire de (25 x 25) mm² enduite de HMPSA d'une plaque d'acier inoxydable plane.

Le HMPSA est enduit entre 140°C et 180°C sur une bande de PET (Polyéthylène téréphtalate) de (25 x 400) mm² d'épaisseur. L'épaisseur étant constante le grammage est compris entre 22 et 32 g/m². Les bandes à tester doivent être conditionnées au moins quatre heures avant l'essai dans une pièce climatisée à (23 +/- 2)°C et (50 +/- 5)% d'humidité relative. Le ruban auto-adhésif est appliqué à l'aide d'un rouleau standard normalisé de 2 kg.

Le résultat du SAFT est donné en °C. Le type de rupture doit être mentionné.

Tack à la Boucle

Le test du tack à la boucle (loop tack) est le test FINAT FTM 9 décrit dans le manuel technique FINAT, Laan Copes Van Cattenbubsh 79, NL 2585.. EW LA HAYE (1995) (HMPSA).

Ce test caractérise l'adhésion instantanée ou "tack". Le tack est défini comme étant la force requise pour décoller une boucle de PET enduite de HMPSA dont une surface déterminée a été préalablement mise en contact avec une plaque d'acier inoxydable.

Le HMPSA est enduit entre 140°C et 180°C sur une bande de PET de (25 x 400) mm² d'épaisseur. L'épaisseur étant constante le grammage est compris entre 22 et 32 g/m². Les bandes à tester doivent être conditionnées au moins quatre heures avant l'essai dans une pièce climatisée à (23 +/- 2)°C et (50 +/- 5)% d'humidité relative. Le ruban auto-adhésif est appliqué à l'aide d'un rouleau standard normalisé de 2 kg.

Le test est effectué à l'aide d'un dynamomètre à une vitesse de traction de 300 mm/min dans une pièce climatisée à (23 +/- 2)°C et (50 +/- 5)% d'humidité relative.

Le tack à la boucle est quantifié par la valeur de force maximale. Le résultat du test de mesure du tack à la boucle est donné en N/25mm. Le type de rupture doit également être mentionné. Les différents types de rupture sont définis comme suit :

Rupture adhésive : Le HMPSA n'adhère pas sur un des deux substrats.

Rupture cohésive : on observe une rupture dans le joint de colle. Dans ce cas, les deux substrats encollés entraînent une partie du joint lors de la traction.

Rupture mixte : la rupture est indécise et on peut observer sur une même éprouvette les deux types de rupture décrits plus haut.

Tenue au fluage

La tenue au fluage est déterminée par le test FTM8 (Manuel FINAT déjà cité). Ce test mesure la capacité d'un HMPSA à résister à une force statique de 1 kgf à une température donnée (à température ambiante dans les exemples donnés).

La résistance au cisaillement statique est définie par le temps nécessaire pour séparer par glissement vertical parallèle une aire de (25 x 25) mm² enduite de HMPSA d'une plaque d'acier inoxydable plane.

Le HMPSA est enduit entre 140°C et 180°C sur une bande de PET de (25 x 400) mm² d'épaisseur. L'épaisseur étant constante le grammage est compris entre 22 et 32 g/m². Les bandes à tester doivent être conditionnées au moins quatre heures avant l'essai dans une pièce climatisée à (23 +/- 2)°C et (50 +/- 5)% d'humidité relative. Le ruban auto-adhésif est appliqué à l'aide d'un rouleau standard normalisé de 2 kg.

Le résultat du test de fluage est donné en minutes. Le type de rupture doit être également mentionné.

Pelage à 180°

L'adhérence sur l'acier est déterminée par le test FTM1 (Manuel Finat déjà cité). Ce test quantifie le pouvoir adhésif. Ce dernier est défini comme étant la force requise pour enlever une bande de PET enduite de HMPSA d'une plaque d'acier inoxydable.

Le HMPSA est enduit entre 140°C et 180°C sur une bande de PET de (25 x 400) mm² d'épaisseur. L'épaisseur étant constante le grammage est compris entre 22 et 32 g/m². Les bandes à tester doivent être conditionnées au moins quatre heures avant l'essai dans une pièce climatisée à (23 +/- 2)°C et (50 +/- 5)% d'humidité relative. Le ruban auto-adhésif est appliqué à l'aide d'un rouleau standard normalisé de 2 kg.

La force d'adhésion est mesurée 20 minutes après application et 24 heures après application. Le test est effectué à l'aide d'un appareil de traction,

sous un angle de pelage de 180° , à une vitesse de 300 mm/min dans une pièce climatisée à $(23 \pm 2)^\circ\text{C}$ et $(50 \pm 5)\%$ d'humidité relative.

Le résultat du test de pelage est donné en N/25mm. Le type de rupture doit être mentionné, comme décrit pour le test de tack à la bouclè.

5 Les conditions de synthèse du copolymère sont très importantes pour obtenir une séparation entre les blocs de polystyrène et le bloc central de polyacrylate de butyle : cette structuration du matériau est une des bases essentielles des bonnes performances et de la possibilité de formuler de manière contrôlée le copolymère dans le but de produire un HMPSA.

10 Le **graphe 1** montre l'évolution de tangente delta, qui est le rapport du module visqueux sur le module élastique comme mesuré en viscoélasticité, avec la température. Les températures de transition vitreuse de chaque bloc correspondent aux maxima des pics de $\tan \delta$. Il est aisé de voir que le produit dont les conditions de synthèse sont optimisées de la façon décrite
15 précédemment présente une bien meilleure séparation de phase qu'un produit de nature chimique similaire dont les conditions de synthèse ne sont pas optimisées. L'optimisation des conditions de synthèse se traduit par un écart plus important entre les températures de transition vitreuse des deux blocs et un niveau de $\tan \delta$ plus faible dans l'intervalle de température compris entre
20 ces transitions.

La réalisation de mélange binaire avec différent type d'huile nous a permis de mettre en évidence que de manière à formuler les copolymères pour obtenir des HMPSA, il convient d'utiliser de façon avantageuse des huiles de type triméllitate ou majoritairement naphénique.

25 La réalisation de mélange binaire avec différents types de résines nous a permis de mettre en évidence que de manière à formuler les copolymères pour obtenir les HMPSA, il convient d'utiliser de façon avantageuse des résines à base de collophanes, d'ester de collophane, polyterpène, polyester hydroxylé, terpène styrène, Pentaérythritol ester de résine, résine de terpène phénol.

30 Sur le **graphe 2**, on représente la mesure DMA du copolymère modèle pur, d'une résine adaptée à la formulation de ce copolymère (par exemple ici

Reagem 5110) et d'une résine non adaptée à la formulation de ce polymère (par exemple ici Adtac LV).

5 Pour l'homme de l'art, il est clair sur cette mesure que l'Adtac LV est faiblement miscible avec le copolymère (apparition d'un pic vers -11°C) et que la partie miscible de cette résine est plus compatible avec les blocs styrènes (décalage important de la Tg haute température) qu'avec la partie Acrylate de butyle (décalage faible avec la température). Au contraire, la résine Réagem 5110 est parfaitement miscible avec le copolymère (pas d'apparition d'un troisième pic) et est plus miscible avec la partie Acrylate de Butyle (décalage 10 important de la Tg basse) qu'avec les blocs de polystyrène (décalage faible de la Tg haute).

A partir de ce choix de composant, il est possible de formuler des adhésifs HMPSA.

Exemple 9

15 Nous avons réalisé des formulations HMPSA à partir des copolymères dont les propriétés sont données dans le **tableau 1**.

Le copolymère 1A26 a la particularité d'avoir un bloc central acrylate étoilé.

Les DMA de ces trois copolymères sont présentées dans le graphe 3.

20 Les mélanges sont faits avec de la résine Foral AX et de l'huile TOTM.

Le premier chiffre indique le pourcentage de polymère dans la formulation. Les chiffres entre parenthèses indiquent la proportion de résine et d'huile du complément.

25 Les mélanges sont faits à environ 180°C avec une agitation mécanique de type turbine.

Le **tableau 2** donne les résultats des tests d'adhésion menés sur ces produits.

Ce type de formulation permet d'obtenir des HMPSA très tackants.

30 Exemple 10

A partir des polymères précédemment décrits dans le tableau 1, nous avons réalisé des mélanges en remplaçant la résine Foral AX, adaptée aux

copolymères, par une résine Norsolène W90 non adaptée à la formulation de ces copolymères.

Les résultats des tests d'adhésion sont regroupés dans le **tableau 3**. Les propriétés de ces mélanges sont notoirement insuffisantes : ils ne peuvent pas être considérés comme des HMPSA satisfaisants.

Exemple 11

Pour ces formulations, nous avons remplacé la résine Foral AX par la résine Dercolyte A115. Les résultats des tests d'adhésion sont regroupés dans le **tableau 4**.

Ce type de formulation permet d'avoir des adhésifs ayant une force de pelage, un Saft plus élevé au détriment du tack à la boucle. Ces formulations présentent en outre l'avantage d'avoir un très bon pelage instantané.

Exemple 12

Nous avons réalisé des formulations dans lesquelles les blocs styrènes du copolymère sont fonctionnalisés en copolymérisant avec le styrène soit de l'acide acrylique, soit de l'acide méthacrylique. Les données sur ces copolymères sont regroupées dans le **tableau 5**.

Nous avons formulé ces polymères en utilisant des huiles soit TOTM soit Catenex N956 et des résines soit Foral AX.

Les résultats des tests d'adhésion sont regroupés dans le **tableau 6**. Ce type de formulation permet d'obtenir des produits avec des tacks à la boucle élevés tout en ayant des forces de pelage élevées.

25

Exemple 13

Sur les copolymères qui sont décrits dans le tableau 7, nous comparons les formulations HMPSA que l'on peut obtenir en utilisant un plastifiant adapté à la formulation de tels copolymères, tel TOTM ou Catenex N956, ou un plastifiant non adapté à la formulation de ces produits, telle l'huile Primol 352.

Ces résultats montrent bien que s'il est possible d'obtenir de très bons HMPSA avec les copolymères revendiqués dans l'invention, il convient de veiller à sélectionner les composants de la formulation attentivement.

Tableau 1

Reference	Bloc A	Bloc A %	Bloc B	Mw totale	Mw/Mn
0B9	P(Abu)	62	P(S)	329600	2.1
1A01	P(Abu)	70	P(S)	219800	1.98
1A06	P(Abu)	68	P(S)	221540	2.35
1A26	P(Abu)	73	P(S)	283630	2.3

Tableau 2

	Adhésif Standard	1A26 FORAL AXE 20-(70- 30)	1A26 FORAL AXE 30-(70- 30)	1A01 FORAL AXE 20-(70- 30)	1A01 FORAL AXE 30-(70- 30)	1A06 FORAL AXE 20-(70- 30)	1A06 FORAL AXE 30-(70- 30)	OB09 FORAL AXE 20-(70- 30)	OB09 FORAL AXE 30-(70- 30)
Grammage moyen en g-m²	30,00	25,60	24,50	24,95	25,20	24,64	24,95	25	24
	13,00	1,45	1,89	2,00	1,79	1,84	2,00	1,93	2
SAFT INOX en °C	53	52	57	47	55	46	55	43	59
	1,8	1,8	0,0	0,6	1,2	0,0	0,0	1,9	0,6
Fuage INOX en min.	10000	88	403	260	298	226	588	162	329
Pelage 180° 20 min en N-25 mm	0,40	9,95	10,53	16,77	16,33	16,43	15,07	13,47	15,87
	0,00	0,91	0,74	1,37	3,63	1,50	0,64	0,76	1,36
type de rupture	stick slip	cohésive	cohésive	mixte cohésive adhésive	adhésive	cohésive	adhésive	cohésive	cohésive
Pelage 180° 24h en N-25 mm	26,85	4,77	8,60	9,35	15,90	10,40	14,40	7,55	17,70
	1,25	0,15	0,85	0,92	1,84	1,56	0,42	0,07	0,28
type de rupture	cohésive	cohésive	cohésive	adhésive	adhésive	adhésive	adhésive	adhésive	adhésive
Loop Tack en N-25 mm	6,42	22,81	14,40	26,25	19,70	30,30	19,88	26,67	24,60
	1,25	4,89	1,91	3,68	2,82	1,04	1,35	0,06	1,74
Viscosité T=0° en mPas à 163°C	2100	525	1920	375	1220	475	1300	820	6500

Tableau 3

	HV 252101 UN	1A26 NORSOLENE W90 20-70-30	1A26 NORSOLENE W90 30-70-30	1A01 NORSOLENE W90 20-70-30	1A01 NORSOLENE W90 30-70-30	1A06 NORSOLENE W90 20-70-30	1A06 NORSOLENE W90 30-70-30	OB09 NORSOLENE W90 30-70-30
Grammage moyen en g-m ²	30,00 13,00		25,86 1,45	23,91 0,153	23,50 1,46	24,98 1,58	26,10 1,59	26 1
SAFT INOX en °C	53 1,8		50 0,6	42 0,6	46 1	46 0,0	50 0,0	53 2,3
Fluage INOX en min	10000		565	240	1043	256	929	15258
Pelage 180° 20 min en N-25 mm type de rupture	0,40 0,00 stick slip		1,50 0,20 stick slip	1,00 0,00 stick slip	0,83 0,06 stick slip	0,27 0,25 stick slip	0,50 0,12 stick slip	0,40 0,10 stick slip
Pelage 180° 24h en N-25 mm type de rupture	26,85 1,25 cohésive		1,10 0,42 stick slip	1,00 0,14 stick slip	0,80 0,00 stick slip	0,50 0,14 stick slip	0,85 0,07 stick slip	0,60 0,28
Loop Tack en N-25 mm	6,42 1,25		3,23 1,50	2,88 0,70	3,53 1,08	4,20 2,93	2,40 1,04	2,28 1,02
Viscosité T=0 en mPas à 163°C	2100		3500	1100	3000	1050	2500	16250

20 Tableau 4

	HV 252101 UN	1A26 DERCOLYTE A115 20-70-30	1A26 DERCOLYTE A115 30-70-30	1A01 DERCOLYTE A115 20-70-30	1A01 DERCOLYTE A115 30-70-30	1A06 DERCOLYTE A115 20-70-30	1A06 DERCOLYTE A115 30-70-30
Grammage moyen en g-m ²	30,00 13,00	25 1,30	24,11	25,01 2,00	24,80 1,80	26,71 0,79	24,56 1,57
SAFT INOX en °C	63 1,8	55 1,73	66 0,50	61 0,6	69 1,4	57 1,4	68 1,2
Fluage INOX en min	10000	2151	10000	10000	10000	2255	10000
Pelage 180° 20 min en N-25 mm	0,40 0,0	7,83 3,89	0,67 0,25	6,13 1,9	20,63 6,4	0,13 0,06	3,20 0,7
type de rupture	stick slip	adhésive / cohésive	stick slip adhésive inox	mixte stick slip cohésive	mixte stick slip cohésive	stick slip	stick slip
Pelage 180° 24h en N- 25 mm	26,85 1,25	9 1,98	3,05 0,21	11,20 11,46	22,00 12,30	0,25 0,07	5,00 1,84
type de rupture	cohésive	adhésive / cohésive	stick slip adhésive inox	mixte stick slip cohésive	mixte stick slip cohésive	stick slip	stick slip
Loop Tacit en N-25 mm	6,42 1,25	3 1,75	2,23 1,18	5,13 2,00	7,13 3,85	2,68 0,25	4,80 1,37
Viscosité I=0 en mPas à 163°C	2100	1100	3100	887	3200	850	1500

Tableau 5

Reference	Composition 1er bloc	% de 1er bloc	Composition 2 ^{ème} bloc	% de 2 ^{ème} bloc	Mw
2A13	Abu	66	S,AA	34 (S/AA 98/2)	206 530
2A25	Abu	76	S,AMA	24 (S/AMA 93/7)	185 580

Tableau 6

	2A13 FORALAX TOTM 20/(70/30)	2A13 FORALAX TOTM 30/(70/30)	2A13 FORALAX Catenex N956 20/(70/30)	2A13 FORALAX Catenex N956 30/(70/30)	2A25 FORALAX TOTM 20/(70/30)	2A25 FORALAX TOTM 30/(70/30)	2A09 FORALAX Catenex N956 0/(70/30)	2A25 FORALAX TOTM 30/(70/30)
Grammage moyen en g/m ² écart type	25,15 1,34	26 0,9	25,4 1,8	25,4 1,6	25,16 1,83	25,64 1,11	25,28 1,53	26,55 0,89
SAFT INOX en °C écart type	63 1,8	38 1,3	48 0,6	42 0,0	31 1,00	33 0,50	43 1,15	51 0,58
Fluage INOX en min	10000	14	152	214	4	15	91	943
Pelage 180° 20 min sur INOX en N/25 mm écart type type rupture	0,40 0,00 stick slip	13,80 0,95 cohésive	18,87 2,59 cohésive	18,17 0,32 cohésive	15,35 4,31 stick slip cohésive	18,67 1,70 Cohésive	16,80 1,81 cohésive un peu stick slip	21,40 1,56 cohésive stick slip
Pelage 180° 24h sur INOX en N/25 mm écart type type rupture	26,85 1,25 cohésive	4,00 0,14 adhésive inox	14,65 6,15 cohésive adhésive inox	18,70 0,14 cohésive	14,50 0,00 cohésive	19,5 1,41 adhésive stick slip	17,9 2,26 cohésive un peu stick slip	24,6 0,28 cohésive
Loop Tack en N/25 mm écart type	6,42 1,25	24,73 7,57	23,93 6,00	34,10 7,92	31,23 4,04	30,88 3,74	29,90 12,29	17,38 6,55
Viscosité à 163°C T=0,5 en mPas	2100	400	750	623	874	1000	698	1105

Tableau 7

Reference	Composition 1er bloc	% de 1er bloc	Composition 2 ^{ème} bloc	% de 2 ^{ème} bloc	Mw
1A01	Abu	70	S	30	219 800
2A08	Abu,AA	64 (Abu/AA 99/1)	S	36	247 210
2A09	Abu,AA	59 (Abu/AA 99/1)	S	41	216 390

Tableau 8

	1A01 FORAL AXE Catenex N956 20/(70/30)	1A01 FORAL AX Catenex N956 30/(70/30)	1A01 FORAL AX Primol 352 20/(70/30)	1A01 FORAL AX Primol 352 30/(70/30)	2A08 FORAL AX Catenex N956 20/(70/30)	2A08 FORAL AX Catenex N956 30/(70/30)	2A08 FORAL AX Primol 352 20/(70/30)	2A08 FORAL AX Primol 352 30/(70/30)	2A09 FORAL AX Catenex N956 20/(70/30)	2A09 FORAL AX Catenex N956 30/(70/30)	2A09 FORAL AX Primol 352 20/(70/30)	2A09 FORAL AX Primol 352 30/(70/30)
Grammage moyen en g/m ² écart type	23,99 1,41	24,2 1,15	24,18 1,35	24,2 1,15	26,44 1,12	25,45 1,09	25,33 1,55	25,54 1,91	23,9 1,78	24,57 1,12	25,22 1,97	26,23 1,13
SAFT INOX en °C écart type	48 1,0	52 0,5	26 0,5	36 1,0	52 0,5	49 1,7	25 0,0	27 1,5	54 1,00	50 0,58	34 0,82	25 1,91
Fluage INOX en min	613	1052	6	30	1740	672	11	17	892	884	39	84
Pelage 180° 20 min sur INOX en N/25 mm écart type	10,57 6,93	21,40 2,33	7,23 3,33	0,80 0,69	15,10 2,95	14,43 0,67 mixte	1,93 1,96	2,37 1,19	13,27 0,15	1,73* 0,15	8,20 2,05	2,43 0,85
type rupture:	cohésive / stick slip	cohésive	cohésive	adhésive inox	cohésive stick slip	adhésive inox stick slip	adhésive inox	adhésive inox	cohésive stick slip	stick slip	cohésive	adhésive inox
Pelage 180° 24h sur INOX en N/25 mm écart type	17,10 1,41	14,45 5,73	4,95 6,15	2,10 2,26	17,50 0,85	10,05 4,60	1,45 1,63 cohésive	0,20 0,14	17,55 0,64	3,95 1,20	5,1 0,42	1,2 0,28
type rupture:	adhésive inox	cohésive/ stick slip	adhésive inox	adhésive inox	cohésive	adhésive inox stick slip	adhésive inox	cohésive	cohésive	stick slip	cohésive	cohésive
Loop Tack en N/25 mm écart type	28,93 6,51	32,38 3,28	20,62 2,21	15,57 0,59	38,53 1,76	20,85 8,06	15,03 1,70	15,80 4,45	33,50 1,49	10,95 3,66	19,28 2,96	19,40 6,23
Viscosité à 163°C T=0 s en mPas	525	1150	7000	8150	3500	2350	2560	4500	613	2480	1760	8560

REVENDECATIONS

1. Copolymère à blocs répondant à la formule suivante :

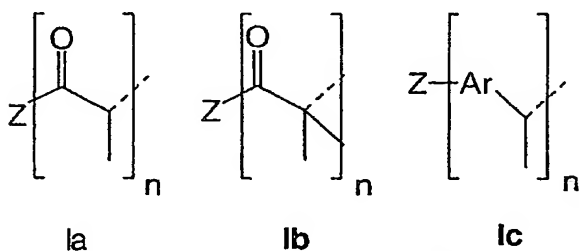
5 $I-(B)_n-(A)_m$ dans laquelle n est un entier supérieur ou égal à 1, m un entier inférieur ou égal à n, B un bloc polymère lié directement au cœur I par une liaison covalente, obtenu par la polymérisation d'un mélange de monomères (B_0) comprenant :

- 10 - de 90 à 100% en poids d'au moins un monomère (B_1) choisi dans le groupe contenant les acrylates d'alkyles en C1-C12 linéaires ou ramifiés,
 - de 0 à 10 % en poids d'au moins un monomère (B_2) choisi parmi les acides et leurs dérivés tels que l'acide acrylique, l'acide méthacrylique et leurs sels,

A un bloc polymère, lié directement au bloc B par une liaison covalente, obtenu par la polymérisation d'un mélange de monomères (A_0) comprenant :

- 15 - de 95 à 100% en poids d'au moins un monomère (A_1) choisi dans le groupe contenant les monomères méthacryliques, styréniques et leurs dérivés,
 - de 0 à 5 % en poids d'au moins un monomère (A_2) choisi parmi les acides et leurs dérivés tels que l'acide acrylique, l'acide méthacrylique et leurs sels de sodium ou de potassium,

20 le cœur (I) étant un groupement organique répondant à l'une des formules suivantes :



25 dans lesquelles Ar désigne un groupement aromatique substitué, Z est un radical organique ou minéral polyfonctionnel de masse molaire supérieure ou égale à 14.

2. Copolymère selon la revendication 1 caractérisé en ce que ledit radical organique polyfonctionnel est choisi parmi les radicaux 1,2 éthane-dioxy, 1,3

propane-dioxy, 1,4 butane dioxy, 1,6 hexane dioxy, le 1,3,5 tris(2-éthoxy) acide cyanurique, polyaminoamines, telles que les poly éthylènes amines, le 1,3,5 tris(2-éthyl amino) acide cyanurique, polythioxy, phosphonate ou polyphosphonate.

5

3. Copolymère selon la revendication 1 caractérisé en ce que ledit radical minéral polyfonctionnel est choisi parmi les complexes de formules $M^{n+}O_n^-$ dans laquelle M est un atome de magnésium, de calcium, d'aluminium, de titane, de zirconium, de chrome, de molybdène, de tungstène, de manganèse, de fer, de cobalt, de nickel, de palladium, de platine, de cuivre, d'argent, d'or, de zinc ou d'étain.

10

4. Copolymère selon la revendication 1 caractérisé en ce que B_0 comprend :

- de 92 à 98 % en poids de monomères B_1 et,

15

- de 2 à 8 % en poids de monomères B_2 .

5. Copolymère selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que B_2 est de préférence l'acide acrylique.

20

6. Copolymère selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que A_0 comprend

- de 95 à 98 % en poids de monomères A_1 et,

- de 2 à 5 % en poids de monomères A_2 .

25

7. Copolymère selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que A_2 est de préférence l'acide méthacrylique.

8. Copolymère selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le bloc B représente de 50 à 95 % en poids du poids total dudit copolymère.

30

9. Copolymère selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le bloc B a une Tg inférieure à 0°C et de préférence inférieure à -30°C.

5 10. Copolymère selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le bloc B a une masse moyenne en poids comprise entre 2000 et 300000 g/mol, de préférence comprise entre 10000 et 200000 et un indice de polydispersité compris entre 1 et 3.

10 11. Copolymère selon la revendication 1 caractérisé en ce que le bloc A a une Tg supérieure à la température ambiante et de préférence supérieure à 90°C.

12. Procédé de préparation du copolymère de l'une quelconque des revendications précédentes par polymérisation radicalaire contrôlée selon le schéma suivant :

15 la polymérisation à une température comprise entre 60 et 150°C du mélange B₀ en présence d'une alkoxyamine et d'un agent de contrôle de la polymérisation jusqu'à un taux de conversion de 90%,

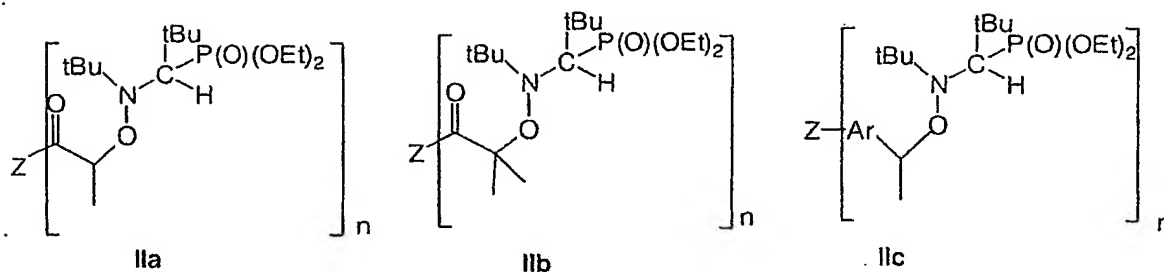
l'élimination d'une partie ou de la totalité des monomères B₀ n'ayant pas réagi,

20 l'ajout et la polymérisation du mélange A₀,

l'élimination de la totalité des monomères n'ayant pas réagi et récupération du copolymère formé,

caractérisé en ce que la récupération est opérée par l'intermédiaire d'un malaxeur-sécheur à une pression inférieure à 60 mbars, une température
25 produit supérieure à 150°C et à un débit en sortie malaxeur allant de 1 à 15 kg/h.

13. Procédé selon la revendication 8 caractérisé en ce que l'alkoxyamine est choisie parmi les composés répondant à l'une des formules suivantes :



dans lesquelles Z est un radical organique ou minéral polyfonctionnel de masse molaire supérieure ou égale à 14.

5

14. Procédé selon la revendication 13 caractérisé en ce que ledit radical organique polyfonctionnel est choisi parmi les radicaux 1,2 éthane-dioxy, 1,3 propane-dioxy, 1,4 butane dioxy, 1,6 hexane dioxy, le 1,3,5 tris(2-éthoxy) acide cyanurique, polyaminoamines, telles que les poly éthylènes amines, le 1,3,5 tris(2-éthyl amino) acide cyanurique, polythioxy, phosphonate ou polyphosphonate.

15. Procédé selon la revendication 13 caractérisé en ce que ledit radical minéral polyfonctionnel est choisi parmi les complexes de formules $\text{M}^{n+}\text{O}_n^-$ dans laquelle M est un atome de magnésium, de calcium, d'aluminium, de titane, de zirconium, de chrome, de molybdène, de tungstène, de manganèse, de fer, de cobalt, de nickel, de palladium, de platine, de cuivre, d'argent, d'or, de zinc ou d'étain.

20 16. Procédé selon l'une des revendications 12 à 15 caractérisé en ce que l'agent de contrôle est choisi parmi les composés répondant à l'une des formules suivantes :



17. Composition adhésive comprenant :

-de 15 à 50 % en poids du poids total de la composition d'au moins un copolymère à blocs selon l'une des revendications 1 à 11,

5 -de 35 à 50 % en poids du poids total de la composition d'au moins une résine tackifiante,

-de 10 à 30 % en poids du poids total de la composition d'au moins un plastifiant.

10 **18. Composition selon la revendication 17 caractérisée en ce que le plastifiant est choisi parmi les huiles de type trimellitate, comme la tri-octyl trimellitate ou les huiles majoritairement naphthénique telle que la Catenex N956 de Shell.**

15 **19. Composition selon la revendication 17 caractérisée en ce que la résine tackifiante est choisie dans le groupe comprenant les résines à base de collophanes, d'ester de collophane, de polyterpène, de polyester hydroxylé, de terpène styrène, de terpène Pentaerythritol, ou de terpène phénol (typiquement).**

20 **20. Utilisation de la composition selon l'une des revendications 17 à 19 pour la fabrication de bandes, d'étiquettes ou de rubans adhésifs.**

21. Bandes, étiquettes et rubans adhésifs comprenant une composition adhésive selon l'une des revendications 17 à 19.

FIG. 1/3

5 **Graphe 1** : mesure de $\tan d$ par DMA à 1 Hz entre un copolymère à séparation de phase marquée (\square rectangle) et un copolymère dont les phases ne sont pas bien séparées (Δ triangle).

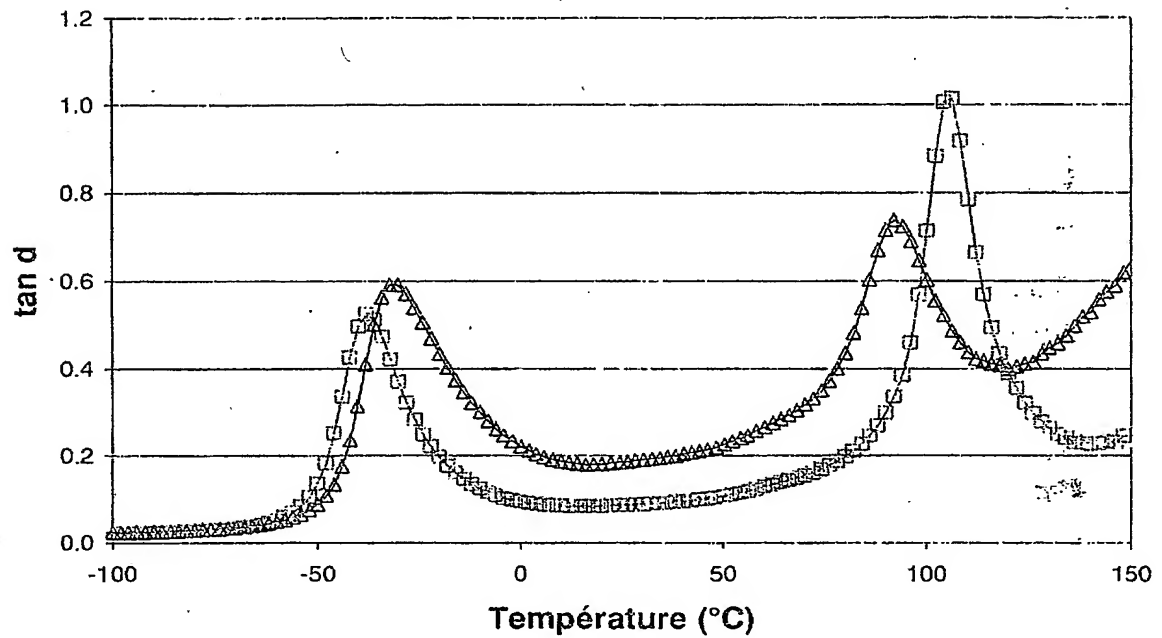
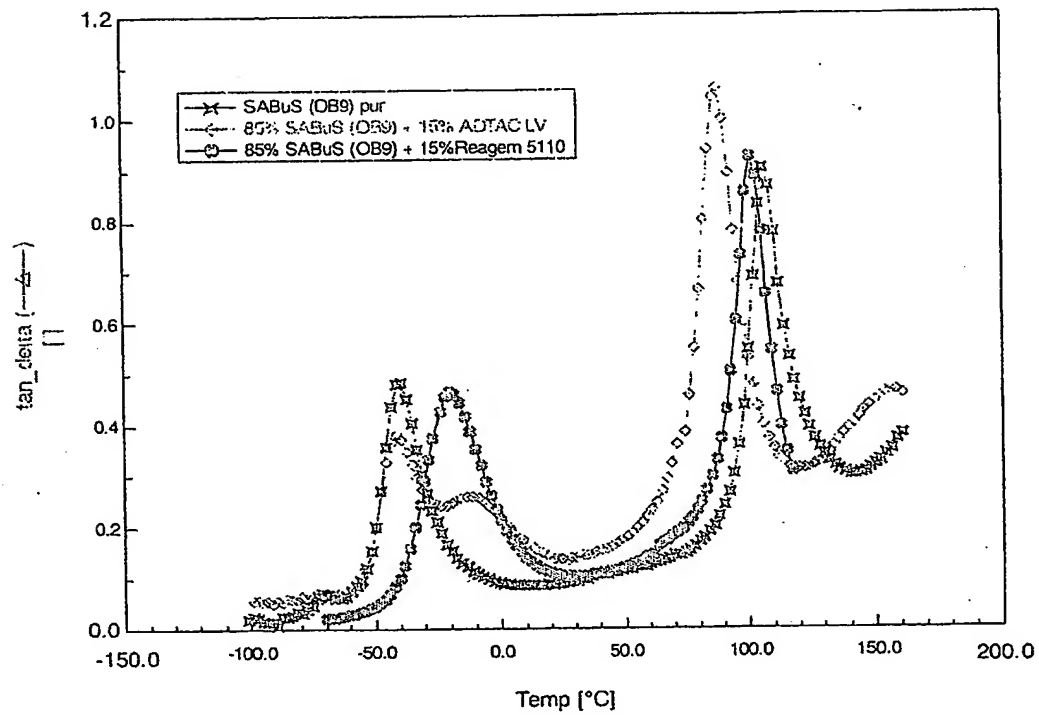


FIG. 2/3

5

Graphe 2 : x bleu SABuS modèle pur, * noir SABuS +Reagem 5110, o rouge Adtac LV.

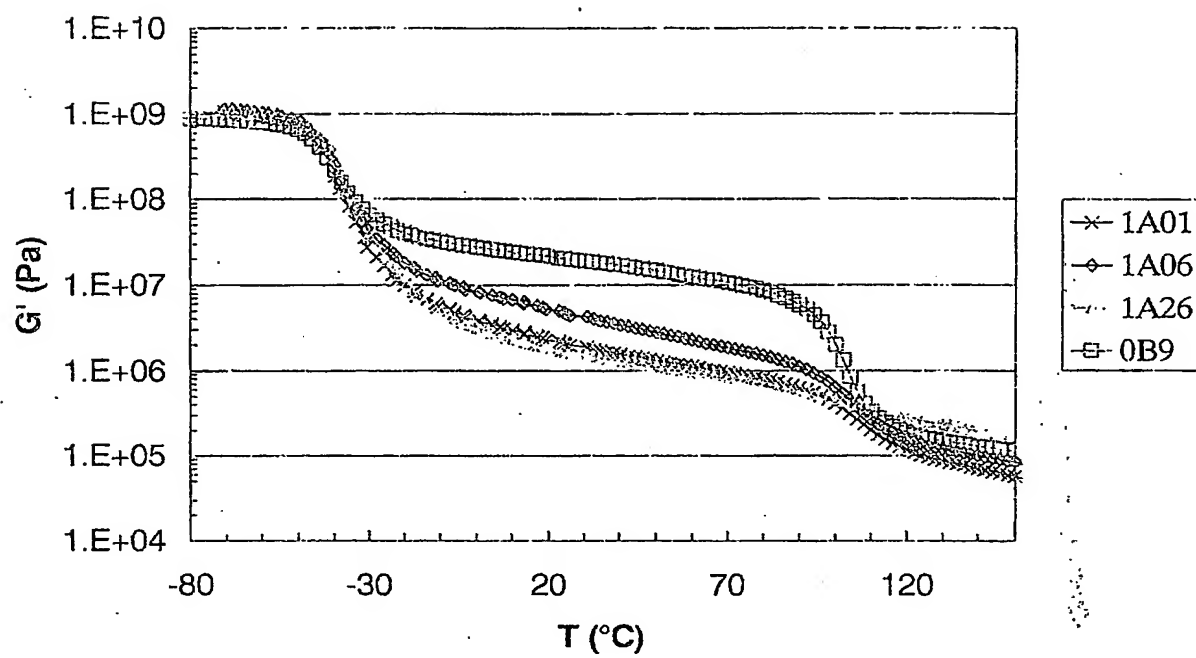


10

FIG. 3/3

5

Graphe 3 : DMA des copolymères de l'exemple 1



10



BREVET D'INVENTION
CERTIFICAT D'UTILITÉ
Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

N° 11 235 02

DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1. / 2.
(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 W / 260899

Vos références pour ce dossier (facultatif)		TS/fo - AM 1994	
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL			
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)			
PROCÉDE D'OBTENTION DE COPOLYMERES A BLOCS ET LEURS UTILISATIONS DANS LES COMPOSITIONS ADHESIVES			
LE(S) DEMANDEUR(S) :			
ATOFINA 4/8, cours Michelet 92800 PUTEAUX France			
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom		MAGNET	
Prénoms		Stéphanie	
Adresse	Rue	Maison Cabet	
	Code postal et ville	64370	MORLANNE
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		GUERRET	
Prénoms		Olivier	
Adresse	Rue	6, route du Lac	
	Code postal et ville	64230	MAZEROLLES
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		PASSADE BOUPAT	
Prénoms		Nicolas	
Adresse	Rue	Résidence Hermes III 5, rue d'Isly	
	Code postal et ville	64000	PAU
Société d'appartenance (facultatif)			
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)			
Paris-la-Défense, le 9 décembre 2003 Tarek SARRAF 			

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire.
Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.



DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11 235*02

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 2. / 2.

(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 W / 260899

Vos références pour ce dossier (facultatif)		TS/fo - AM 1994	
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL			
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) PROCEDE D'OBTENTION DE COPOLYMERES A BLOCS ET LEURS UTILISATIONS DANS LES COMPOSITIONS ADHESIVES			
LE(S) DEMANDEUR(S) : ATOFINA 4/8, cours Michelet 92800 PUTEAUX France			
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom		LAURICHESSE	
Prénoms		Christian	
Adresse	Rue	6, rue Alfred Herbert	
	Code postal et ville	27300	BERNAY
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		EL BOUNIA	
Prénoms		Nour Eddine	
Adresse	Rue	24, avenue du Dr. Dhers	
	Code postal et ville	64300	ORTHEZ
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom			
Prénoms			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
Société d'appartenance (facultatif)			
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)			
Paris-la-Défense, le 9 décembre 2003 Tarek SARRAF 			

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire. Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/FR04/003153

International filing date: 08 December 2004 (08.12.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: FR
Number: 0314505
Filing date: 11 December 2003 (11.12.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 07 March 2005 (07.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record.

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.